



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : H01M 10/40, C08F 20/44	A2	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/03449 (43) Date de publication internationale: 20 janvier 2000 (20.01.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01680 (22) Date de dépôt international: 9 juillet 1999 (09.07.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/09385 10 juillet 1998 (10.07.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE [FR/FR]; 46, avenue Félix Viallet, F-38000 Grenoble (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): SANCHEZ, Jean-Yves [FR/FR]; Le Chaboud, 781, chemin de Chartreuse, F-38330 Saint Ismier (FR). ALLOIN, Fannie [FR/FR]; 77c, avenue Jeanne d'Arc, F-38100 Grenoble (FR). (74) Mandataire: SUEUR, Yvette; Cabinet Sueur & L'Helgoualch, 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris (FR).		(81) Etats désignés: CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport.</i>
(54) Title: SOLID POLYMER ELECTROLYTE AND PREPARATION METHODS (54) Titre: ELECTROLYTE SOLIDE POLYMER ET SES PROCÉDES DE PREPARATION (57) Abstract <p>The invention concerns a solid polymer electrolyte characterised in that it comprises at least a methacrylonitrile polymer in the form: of a linear homopolymer with strong mass, reinforced or not; or a homopolymer, reinforced or not, made three-dimensional by crosslinking; or a linear copolymer with strong mass or made three-dimensional by crosslinking, in particular by incorporation of at least a crosslinkable comonomer. The invention is useful for making electrochemical generators, high load capacitors or electrochromic systems.</p> (57) Abrégé <p>L'électrolyte polymère solide selon l'invention est caractérisé en ce qu'il comprend au moins un polymère de méthacrylonitrile sous la forme: d'un homopolymère linéaire de forte masse, renforcé ou non, ou bien d'un homopolymère, renforcé ou non, rendu tridimensionnel par réticulation ou d'un copolymère linéaire de forte masse ou rendu tridimensionnel par réticulation, grâce notamment à l'incorporation d'au moins un comonomère permettant une réticulation. Application à la réalisation de générateurs électrochimiques, de supercondensateurs ou de systèmes électrochromes.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

Electrolyte solide polymère et ses procédés
de préparation.

Le domaine technique de l'invention est celui des électrolytes solides polymères.

5 De tels électrolytes sont utilisés dans différents systèmes électrochimiques, notamment dans les générateurs électrochimiques au lithium, rechargeables ou non, mais aussi dans les systèmes électrochromes ou dans les supercondensateurs.

10 Ils peuvent également être utilisés pour la réalisation des électrodes composites d'un générateur.

Le lithium est de plus en plus utilisé dans les batteries en raison du potentiel rédox du couple Li/Li^+ qui se situe à -3 volts par rapport à l'électrode normale à hydrogène et qui permet son utilisation pour les générateurs de forte tension. D'autre part sa forte capacité spécifique permet son utilisation pour les générateurs à forte énergie spécifique. Le lithium peut être utilisé sous forme métallique dans des générateurs rechargeables ou non à 15 électrode négative de lithium et sous forme ionique dans des générateurs à électrode négative de carbone lithié, plus connus sous le nom de batteries lithium-ion.

L'utilisation d'électrolytes solides polymères a été proposée de longue date pour les batteries au lithium. De 25 tels électrolytes permettent en effet de réaliser, avec des procédés d'élaboration simples, des batteries de faible épaisseur et de formes variées. Les électrolytes connus sont constitués, soit par un sel dissous dans un polymère sec, soit par un polymère gonflé ou gélifié par une solution d'un sel dans un mélange de solvants organiques polaires aprotiques. 30

Les matrices polymères connues peuvent être réalisées à base de matériaux thermoplastiques tels que le PVC (polychlorure de vinyle), le PAN (polyacrylonitrile) ou le 35 PVDF (polyfluorure de vinylidène). En l'absence de solvants (ou plastifiants) les mélanges entre ces thermoplastiques et les sels forment des isolants ou des conducteurs ioniques très médiocres.

Après addition de solvants, ils deviennent suffisamment conducteurs aux températures ambiantes ou inférieures à la température ambiante.

Cependant le PVC est instable en milieu basique et ne
5 peut donc être utilisé en association avec le lithium métal ou avec un système lithium/ion.

De même, les atomes de fluor du PVDF sont réactifs par rapport au lithium métallique. On notera par ailleurs que le motif de répétition $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ du PVDF n'a pas d'affinité
10 particulière avec les sels de lithium (faible caractère solvatant pour le cation Li^+), ce qui compromet ses performances électrochimiques.

Du point de vue des procédés d'obtention, on ne connaît pas pour le PVDF, de solvants à bas point d'ébullition
15 ($< 70^\circ\text{C}$) permettant la préparation de solutions stables, ce qui complique la mise en œuvre industrielle.

Des PVC et des PVDF sont décrits notamment par le brevet EP803925.

Le PAN, qui répond à la formule générale $-\text{[CH}_2\text{-CH(CN)]}_n$,
20 est un polymère industriel utilisé comme fibre textile ou comme précurseur de fibres de carbone. Il comporte un groupe nitrile (CN) qui assure une bonne interaction avec le cation lithium (Li^+). Ce polymère est notamment décrit par les brevets WO95/02314, US5219679 et partiellement par EP803925.
25 Cependant ce polymère présente des inconvénients.

Ainsi, lorsqu'il est associé à une électrode de lithium métallique, la résistance d'interface entre lithium et électrolyte augmente régulièrement avec le temps de contact.

Cet inconvénient est pour partie lié à la présence dans
30 le motif de répétition d'un hydrogène porté par le carbone tertiaire et situé en α du groupe nitrile (CN). L'effet fortement électro-attracteur de ce groupe nitrile rend cet hydrogène nettement plus acide. Il en résulte une modification avec le temps des performances du générateur.
35 La résistance d'interface s'accroît progressivement ce qui affecte les performances de la batterie, notamment la puissance délivrée. De plus, la dégradation thermique du PAN se traduit par une libération d'acide cyanhydrique (HCN) ce

qui est préjudiciable du point de vue de la sécurité d'emploi, surtout pour une application grand public.

Enfin, du point de vue procédé, le PAN n'est pas soluble dans les solvants à bas point d'ébullition. Le solvant du PAN le plus couramment utilisé est le DMF ou diméthylformamide dont le point d'ébullition est 152°C. Une telle caractéristique interdit certains procédés de mise en forme de l'électrolyte polymère.

En effet, une des voies d'élaboration classique des électrolytes polymères pour batteries au lithium consiste à mettre en solution dans un solvant commun, de préférence à bas point d'ébullition, un polymère, un sel et un mélange de solvants constitutifs de l'électrolyte polymère, puis, après avoir coulé le mélange sous forme de film, à chasser le solvant commun sous pression atmosphérique ou réduite sans éliminer les solvants constitutifs de l'électrolyte polymère plastifié. L'utilisation d'un solvant commun comme le DMF interdit un procédé d'élaboration incorporant des solvants de plus faible point d'ébullition que le DMF. Dans d'autres procédés, le mélange PAN + sel est dissous à chaud dans un mélange de carbonates cycliques, avant d'être coulé pour réaliser une membrane d'électrolyte polymère. La solubilisation est effectuée à une température trop élevée qui interdit par exemple l'utilisation de carbonates non cycliques.

Le but de l'invention est de proposer un électrolyte polymère solide ne présentant pas de tels inconvénients. Un électrolyte polymère selon l'invention est moins réactif vis à vis du lithium que le PVDF. Il est plus stable du point de vue électrochimique que le PAN et moins toxique que celui-ci du point de vue de l'émission d'acide cyanhydrique (HCN) suite à une dégradation thermique. De plus, l'élaboration de l'électrolyte polymère selon l'invention est plus simple car, à la différence du PVDF et du PAN, le polymère qu'il met en œuvre est soluble dans de nombreux solvants usuels à bas point d'ébullition tels que l'acétone.

L'électrolyte polymère solide selon l'invention comprend un polymère et un sel, fixé ou non sur le polymère

et il est caractérisé en ce que le polymère est un polymère de méthacrylonitrile sous la forme :

- d'un homopolymère linéaire de forte masse, renforcé ou non, ou
- 5 - d'un homopolymère, renforcé ou non, rendu tridimensionnel par réticulation ou,
- d'un copolymère linéaire de forte masse ou rendu tridimensionnel par réticulation, grâce notamment à l'incorporation d'au moins un comonomère permettant une
- 10 réticulation.

Un électrolyte de l'invention peut contenir éventuellement en outre au moins un solvant liquide aprotique (qui aura généralement un effet de plastifiant) et éventuellement une charge.

- 15 Dans la suite du texte, un polymère de méthacrylonitrile tel que défini ci-dessus de manière générale est désigné par « PDMAN », le polyméthacrylonitrile (homopolymère) est désigné par « PMAN », le méthacrylonitrile est désigné par « MAN », un copolymère de MAN et d'un comonomère
- 20 est désigné par « COPMAN », le carbonate de propylène est désigné par « PC » et le carbonate d'éthylène est désigné par « EC ».

Le méthacrylonitrile est disponible dans le commerce.

- Le brevet EP803925 cite le polymère PMAN, mais comme
- 25 une simple alternative au PVC et au PVDF, et parmi une quinzaine d'autres polymères, pour être utilisé comme séparateur en présence de solutions liquides de sels dans des solvants organiques.

- Cependant ce document ne cite aucun exemple de
- 30 réalisation du PDMAN et il est muet sur les avantages que peut présenter un PDMAN vis à vis des autres polymères.

- En fait, il n'est pas possible d'utiliser directement n'importe quel polymère de méthacrylonitrile pour élaborer un électrolyte solide polymère. En effet, les solvants
- 35 habituellement utilisés pour réaliser les électrolytes (tels que le carbonate de propylène ou d'éthylène, qui permettent d'accroître la conductivité et d'incorporer le sel de

lithium) solubilisent le PDMAN et altèrent fortement ses propriétés mécaniques.

Le PDMAN peut être un homopolymère linéaire PMAN ayant une masse molaire supérieure à 8×10^5 g/mole, de préférence
5 supérieure ou égale à 10^6 g/mol, éventuellement renforcé par une charge, par exemple la silice.

Le PDMAN peut être un homopolymère PMAN qui a été réticulé en tout ou partie, par exemple par une exposition à un rayonnement ultraviolet, ou par bombardement électronique.

10 Lorsque le PDMAN est un homopolymère, il peut contenir de 5% à 20% en masse de silice comme charge.

Le PDMAN peut être un copolymère COPMAN de méthacrylonitrile et d'un comonomère, ledit copolymère étant un copolymère linéaire ayant une forte masse molaire ou un
15 copolymère tridimensionnel réticulé de MAN et d'un comonomère permettant une réticulation.

L'utilisation d'un PDMAN tel que défini ci-dessus permet d'obtenir un électrolyte polymère présentant les qualités souhaitées (non toxicité, stabilité électrochimique
20 améliorée, facilité de fabrication industrielle) tout en ayant des caractéristiques mécaniques appropriées à une mise en œuvre pratique. Il est possible ainsi de réaliser des films d'électrolyte polymère d'une épaisseur de quelques dizaines de micromètres incorporant des sels métalliques
25 (par exemple de lithium) et pouvant être enroulés et/ou adopter des formes diverses.

En ce qui concerne la toxicité, la dégradation du PAN a été étudiée par I. Ouillon et al, (Macromol. Chem. Phys., 198, 3425-39, 1997). Ces auteurs indiquent que la
30 dégradation thermique du PAN se traduit essentiellement par des pertes d'ammoniac, d'acide cyanhydrique et des réactions de cyclisation. Ils ont également étudié le PMAN et constaté que la dégradation de celui-ci se traduisait essentiellement par des réactions de dépolymérisation libérant du monomère
35 méthacrylonitrile beaucoup moins dangereux.

Dans le cas des copolymères COPMAN, on choisit avantageusement un copolymère de MAN et d'au moins un comonomère permettant d'utiliser des solvants à bas point d'ébullition

tout en réduisant la solubilité dans le carbonate de propylène ou le carbonate d'éthylène et/ou au moins un comonomère permettant une plastification interne du polymère par diminution de sa température de transition vitreuse
5 et/ou au moins un comonomère permettant d'introduire une fonction ionique pour obtenir un électrolyte unipolaire.

De tels choix permettent d'obtenir un électrolyte :

- dont la mise en œuvre industrielle est facilitée le comonomère permettant d'utiliser des solvants à bas point
10 d'ébullition,

- dont la souplesse est améliorée, le comonomère permettant une plastification interne,

- dont le comportement électrochimique est meilleur par l'amélioration de l'interaction polymère solvant lorsque
15 le comonomère possède une fonction ionique.

Parmi les copolymères COPMAN préférés, on peut citer notamment les copolymères à tendance statistique et préparés par voie radicalaire. Ils comprennent un ou plusieurs monomères acryliques ou méthacryliques. Le choix de ces
20 polymères est dû à des raisons de cinétique de réaction de copolymérisation, les rapports de réactivité entre le MAN et les acrylates ou les méthacrylates étant favorables à la préparation des copolymères.

On peut ainsi utiliser des comonomères acryliques ou
25 méthacryliques qui permettent une plastification interne du polymère qui a pour effet de diminuer la température de transition vitreuse (T_g) du copolymère par rapport à celle de l'homopolymère PMAN (donc d'augmenter la souplesse du polymère). La relation semi-empirique de Fox permet en effet
30 à l'Homme du Métier de prévoir la T_g d'un copolymère associant de manière statistique deux unités monomères A et B selon $1/T_{gAB} = W_A/T_{gA} + W_B/T_{gB}$, relation dans laquelle T_{gA} et T_{gB} représentent respectivement les températures de transition vitreuse des homopolymères poly(A) et poly(B),
35 alors que W_A et W_B représentent les fractions massiques des deux unités monomères incorporées dans le copolymère.

Ainsi si le comonomère A ajouté au méthacrylonitrile (monomère B) est l'acrylate de butyle, le T_{gA} de l'homo-

polymère polyacrylate de butyle est de 219 Kelvins (-54°C). Sachant que le T_{gB} du PMAN est de 393 Kelvin (120°C), on peut prévoir la transition vitreuse d'un copolymère de ces deux monomères dans lequel W_A représenterait 0,2 et W_B 0,8 par le
5 calcul de l'expression : $1/T_{gAB} = 0,2/219 + 0,8/393$. On devrait donc trouver une valeur de $T_{gAB} = 339\text{ K}$ ou 66°C . L'incorporation de l'acrylate de butyle permet donc une plastification interne même si le résultat pratique est différent de la prévision théorique. De ce fait le recours à
10 un tel comonomère plastifiant permet de diminuer la quantité de solvants ajoutés, et donc de simplifier le procédé d'élaboration de l'électrolyte et de diminuer son coût, l'une des fonctions des solvants ajoutés étant de provoquer une plastification, dite externe, pour abaisser la tempé-
15 rature de transition vitreuse de l'électrolyte polymère.

On peut utiliser des comonomères acryliques ou méthacryliques non seulement pour produire une plastification interne (comme décrit ci-dessus), mais en outre pour améliorer les propriétés solvatantes et/ou l'interaction
20 avec les solvants et le sel constitutifs de l'électrolyte polymère. Il s'agit alors par exemple de macromonomères méthacryliques répondant à la formule $\text{CHX}=\text{CZ}-\text{CO}-\text{V}-\text{Y}$ dans laquelle $\text{X} = \text{H}$, $\text{Z} = \text{CH}_3$, $\text{V} = \text{O}$, $\text{Y} = [(\text{CH}_2)_m-\text{O}]_p\text{R}'$ avec $m = 2$, $\text{R}' = \text{H}$ ou CH_3 et $1 \leq p \leq 22$. On peut choisir notamment le
25 méthacrylate de poly(éthylène glycol) commercialisé par la société Aldrich sous la référence 40,953,7.

On peut également utiliser des comonomères acryliques ou méthacryliques dans le but de permettre une réticulation ultérieure du copolymère par polycondensation. Ces monomères
30 peuvent posséder une fonction alcool réticulable par des composés diisocyanates tels que le toluène diisocyanate (désigné ci-après par « TDI »), ou l'hexaméthyl diisocyanate (désigné ci-après par « HMDI »). Une alternative consiste à introduire une fonction isocyanate dans le copolymère en
35 utilisant comme comonomère l'isocyanate de méthacryloyle. La fonction isocyanate incorporée peut être condensée avec des fonctions alcool pour donner un uréthane ou avec une amine pour donner une fonction urée. De ce fait le copolymère à

fonction isocyanate peut être réticulé par polycondensation avec un polyol (réticulation par liaison uréthane), en général un diol ou un triol, ou une polyamine (réticulation par liaison urée). On utilisera par exemple une diamine ou
 5 une triamine. Si le comonomère choisi est un méthacrylate à fonction trialkoxy silyle comme le méthacrylate de (triméthoxysilyl)propyle, la réticulation peut s'effectuer ultérieurement par hydrolyse/condensation des fonctions méthoxysilyle en présence ou non d'autres polyalkoxysilanes.
 10 Ce procédé est classique et connu sous le terme de procédé sol-gel. La réticulation s'effectue ici par une liaison siloxane plus souple que les liaisons uréthane ou urée. Par polyalkoxy on entend di-, tri- ou tétra-alkoxy.

On peut utiliser des comonomères acryliques ou
 15 méthacryliques qui permettent une réticulation ultérieure du matériau par polymérisation cationique. De tels comonomères possèdent une fonction oxirane qui ne polymérise pas par voie radicalaire comme dans l'acrylate et le méthacrylate de glycidyle. Après formation du copolymère, le produit peut
 20 être photoréticulé par photoamorçage cationique.

On peut enfin prévoir au moins un comonomère permettant d'introduire une fonction ionique pour obtenir un électrolyte unipolaire. Une telle caractéristique permet d'avoir un anion (ou un cation) immobilisé, car il est lié au polymère,
 25 la conductivité n'étant alors assurée que par l'autre ion de l'électrolyte.

Dans un mode de réalisation particulier, le polymère PDMAN est un polymère de MAN et d'au moins un comonomère acrylique répondant à la formule $\text{CHX}=\text{CZ}-\text{CO}-\text{V}-\text{Y}$ dans
 30 laquelle :

$\text{X} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $0 \leq n \leq 8$, de préférence $n = 0$;

$\text{Z} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $0 \leq n \leq 8$ (de préférence $n = 0$ ou 1), ou $\text{Z} = (\text{CH}_2)_m\text{CN}$, avec $0 \leq m \leq 4$,

$\text{V} = \text{O}$, NH ou NR avec $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $0 \leq n \leq 8$ (de
 35 préférence $0 \leq n \leq 4$) ;

$\text{Y} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ avec $0 \leq n \leq 8$, $\text{C}_n\text{H}_{2n}-(\text{CH}-\text{CH}_2)-\text{O}$ (fonction oxirane avec $0 \leq n \leq 4$) ou $[(\text{CH}_2)_m-\text{O}]_p\text{R}'$ avec $m = 2, 3, 4$ (de

préférence $m = 2$), $0 \leq p \leq 50$ (de préférence entre 2 et 22) et $R' = C_nH_{2n+1}$ avec $0 \leq n \leq 8$, (de préférence $n = 0, 1$ ou 2).

Suivant les choix des différents paramètres, on peut préparer un copolymère de MAN et d'au moins un comonomère
 5 alkylène bisacrylamide ($V=NH$, $X=H$, $Z=H$, $Y=(CH_2)_n-NH-CO-CH=CH_2$ ($n = 1$ à 6), tel que le méthylènebisacrylamide ou l'hexaméthylènebisacrylamide, ou d'au moins un comonomère diacrylate ou diméthacrylate d'alkyle ou diacrylate ou diméthacrylate de poly(éthylène glycol).

10 On peut également préparer un copolymère de MAN et d'au moins un comonomère méthacrylate de poly(éthylène glycol) méthoxy (PEGMM) (soit $V=O$, $X=H$, $Z=CH_3$, $Y=[(CH_2)_m-O-]_pR'$ avec $m=2$ et $R'=CH_3$).

On peut aussi préparer un copolymère de MAN et d'au
 15 moins un comonomère acrylate d'hydroxyalkyle (soit $X=H$, $Z=H$, $V=O$, $Y=[(CH_2)_m-O-]_pR'$ avec $p = 1$, $R' = H$ et $1 \leq m \leq 8$, ou méthacrylate d'hydroxyalkyle (soit $X = H$, $Z = CH_3$, $V = O$, $Y = [(CH_2)_m-O-]_pR'$ avec $p = 1$, $R' = H$ et $1 \leq m \leq 8$).

Plus particulièrement le comonomère peut être choisi
 20 parmi :

- l'acrylate d'hydroxyéthyle et le méthacrylate d'hydroxyéthyle ($m=2$),
- l'acrylate d'hydroxypropyle et le méthacrylate d'hydroxypropyle ($m=3$),
- 25 - l'acrylate d'hydroxybutyle et le méthacrylate d'hydroxybutyle ($m=4$).

On peut avantageusement élaborer un électrolyte comprenant au moins un terpolymère de méthacrylonitrile (MAN), de méthacrylate de poly(éthylène glycol)méthoxy
 30 (désigné ci-après par « PEGMM ») et de méthacrylate d'hydroxyéthyle (désigné ci-après par « HEMA ») dans des proportions en mole respectives x , y et z telles que $40\% < x < 97\%$, $1\% < y < 40\%$, $1\% < z < 20\%$, de préférence $85\% < x < 90\%$, $1\% < y < 7\%$, $2\% < z < 8\%$.

35 On peut également élaborer un électrolyte polymère solide comprenant au moins un terpolymère de MAN, de méthacrylate d'octyle et de HEMA dans les proportions molaires respectives x , y et z telles que $60\% < x < 97\%$,

$1\% < y < 30\%$, $1\% < z < 15\%$, de préférence $80\% < x < 95\%$, $1\% < y < 10\%$, $2\% < z < 10\%$.

On peut également élaborer un électrolyte polymère solide comprenant au moins un terpolymère de MAN, de
5 méthacrylate de butyle et de HEMA dans les proportions molaires respectives x , y et z telles que $50\% < x < 97\%$, $1\% < y < 40\%$, $1\% < z < 15\%$ et de préférence $70\% < x < 95\%$, $1\% < y < 20\%$, $2\% < z < 10\%$.

On peut enfin élaborer un électrolyte comprenant au
10 moins un terpolymère de MAN, d'acrylate d'hexyle ($X=H$, $Z=H$, $V=O$, $Y=C_6H_{13}$) et de HEMA dans les proportions molaires respectives x , y et z telles que $60\% < x < 97\%$, $1\% < y < 30\%$, $1\% < z < 10\%$, de préférence $70\% < x < 95\%$, $1\% < y < 25\%$, $2\% < z < 8\%$.

En alternative aux comonomères acryliques, on peut
15 utiliser des monomères vinyliques qui sont copolymérisés avec le MAN et qui sont par exemple choisis de manière à introduire une fonction ionique dans la chaîne polymère. Ainsi l'anion est fixé par une liaison covalente à la chaîne polymère et on obtient un électrolyte polymère à transport
20 unipolaire cationique. On peut utiliser un styrène sulfonate de lithium, un vinylsulfonate de lithium, un acrylamido-propanesulfonate de lithium ou un N,N -diallyl-1-amido-tétrafluoroéthanesulfonate de lithium. Ce dernier sel porteur d'une fonction perfluorosulfonate est décrit
25 notamment par le brevet FR2687671.

L'électrolyte polymère solide peut aussi comprendre au moins un bipolymère de MAN et d'un monomère porteur d'une fonction ionique de type carboxylate, phosphate, phosphonate, sulfonate ou perfluorosulfonate. Plus
30 précisément, cet électrolyte comprend au moins un bipolymère de MAN et d'un monomère porteur d'une fonction perfluorosulfonate choisi parmi le N,N -diallyl-1-amido-tétrafluoroéthanesulfonate de lithium $(CH_2=CH-CH_2)_2 NCO-CF(CF_3)SO_3Li$, et l'allyloxytétrafluoréthyl sulfonate de
35 lithium $CH_2=CH-CH_2-O-(CF_2)_2-SO_3Li$.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, l'électrolyte polymère solide contient un copolymère de méthacrylonitrile et d'au moins un comonomère comprenant une

fonction oxirane, tel que l'acrylate de glycidyle ou le méthacrylate de glycidyle.

Selon un autre mode de réalisation, l'électrolyte polymère solide contient un copolymère de méthacrylonitrile et d'au moins un comonomère isocyanate d'acryloyle ou isocyanate de méthacryloyle. Les proportions molaires de comonomère par rapport au MAN sont alors comprises de préférence entre 1 et 20%, plus particulièrement entre 3 et 10%.

10 Selon un autre mode de réalisation, l'électrolyte polymère solide selon l'invention comprend un copolymère de méthacrylonitrile et d'au moins un comonomère méthacrylate de (triméthoxysilyl)propyle, dans des proportions molaires par rapport au MAN comprises de préférence entre 1 et 40%,
15 plus particulièrement entre 3 et 15%.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, l'électrolyte polymère solide selon l'invention comprend un copolymère de méthacrylonitrile et d'au moins un comonomère méthacrylate porteur d'une fonction carbonate cyclique. Ce
20 comonomère est de préférence utilisé dans des proportions molaires par rapport au MAN comprises entre 1 et 40%, plus particulièrement entre 5 et 25%.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, l'électrolyte polymère solide comprend un copolymère de
25 méthacrylonitrile et d'au moins un comonomère de type oléfine aromatique, telle que l'indène, l'acénaphthylène, le vinyl naphthalène, le vinyl ferrocène, la vinylpyridine et le styrène substitué ou non. Ce comonomère est, de préférence, utilisé dans des proportions molaires par rapport au MAN
30 comprises entre 1 et 30%, plus particulièrement entre 5 et 15%.

Selon un autre mode de réalisation, l'électrolyte polymère solide comprend un copolymère de méthacrylonitrile et d'au moins un comonomère de type styrène substitué sur le
35 cycle aromatique en méta ou para par rapport à la double liaison, par des substituants R représentant C_nH_{2n+1} avec $1 \leq n \leq 8$, CH_3O , CH_2Cl , CH_2Br ou $C_nH_{2n}-OH$ avec $1 \leq n \leq 8$. Les proportions molaires du comonomère par rapport au MAN sont

comprises de préférence entre 1 et 30%, plus particulièrement entre 5 et 20%.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, l'électrolyte polymère solide comprend un copolymère de méthacrylonitrile et d'au moins un comonomère acrylonitrile, cyanoacrylate ou cyanométhacrylate.

Selon d'autres modes de réalisation, on peut élaborer un électrolyte polymère comprenant un copolymère de méthacrylonitrile et d'au moins un comonomère choisi parmi le 1,1-dicyano-éthène, le vinylimidazole, le vinyltriazole, le vinyltétraazole, l'acétate de vinyle, le chlorure de vinyle, le fluorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le fluorure de vinylidène, le carbonate de vinylène et l'anhydride maléïque.

Parmi les copolymères préférés, on peut citer les copolymères de MAN dits "à blocs". D'une façon classique, dans les copolymères à bloc, on peut obtenir soit le cumul des propriétés physico-chimiques des différents blocs (lorsque les blocs sont immiscibles entre eux), soit des propriétés intermédiaires. Bien que quelques copolymérisations à bloc puissent être effectuées par voie cationique et, le cas échéant par voie radicalaire, la polymérisation anionique reste incontestablement la voie de synthèse la mieux adaptée à la préparation de copolymères à blocs. Elle impose cependant des polymérisations dites "vivantes" (amorçage quantitatif et rapide devant la propagation, pas de réactions de transfert ou de terminaison). Le PVC comme le PVDF ne peuvent être préparés par voie anionique car les halogènes réagissent avec les bases très fortes utilisées en polymérisation anionique. Le PAN peut être préparé par voie anionique, mais sa polymérisation n'est pas vivante. En revanche, la polymérisation anionique du MAN est une polymérisation vivante. Il est connu que la polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène est une polymérisation vivante. On associe donc avantageusement des blocs de PMAN à des blocs plus souples de poly(oxyéthylène) (POE) qui apportent une souplesse au matériau et une capacité à solvater les sels de lithium. Alors que l'ordre d'addition

des différents blocs doit se faire en polymérisation anionique dans le sens des électroaffinités croissantes des deux monomères, les copolymères à blocs PMAN-POE peuvent de manière surprenante être préparés dans les deux sens
5 d'addition.

Ainsi l'électrolyte polymère solide selon l'invention peut comprendre au moins un copolymère dibloc ou tribloc associant au moins une séquence de polyméthacrylonitrile à au moins une séquence de polyéther. Plus particulièrement,
10 l'électrolyte polymère solide selon l'invention peut comprendre au moins un copolymère dibloc poly(oxyéthylène)-bloc-polyméthacrylonitrile (POE-b-PMAN).

Selon un autre mode de réalisation, l'électrolyte polymère selon l'invention comprend au moins un copolymère
15 tribloc poly(oxyéthylène)-bloc-polyméthacrylonitrile-bloc-poly(oxyéthylène).

Selon un autre mode de réalisation, l'électrolyte polymère solide selon l'invention comprend au moins un copolymère tribloc polyméthacrylonitrile-bloc-polyéther-
20 bloc-polyméthacrylonitrile, dans lequel la séquence centrale polyéther est un poly(oxyéthylène), un poly(oxypropylène), un poly(oxytriméthylène), un poly(oxytétraméthylène), un poly(oxyéthylène-oxyméthylène) ou un polyéther α,ω -diaminé.

Pour élaborer un électrolyte polymère selon l'inven-
25 tion, on incorpore à l'un des polymères PDMAN décrits précédemment au moins un solvant et au moins un sel. Le solvant est choisi parmi le carbonate de propylène (PC), le carbonate d'éthylène (EC), la γ -butyrolactone, le diméthoxyéthane ou un carbonate de dialkyle. Le sel est un sel métallique,
30 notamment un sel de lithium choisi parmi les halogénures de lithium LiX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ou I_3), le perfluorosulfonate de lithium ($\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{SO}_3\text{Li}$), le (trifluorométhylsulfonyl)imidure de lithium ($\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{Li}$), le bis(trifluorométhylsulfonyl)-méthylure de lithium ($\text{HC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{Li}$), le tris(trifluoro-
35 méthylsulfonyl)méthylure de lithium ($\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{Li}$), le perchlorate de lithium (LiClO_4), l'hexafluoroarséniate de lithium (LiAsF_6), l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6),

l'hexafluoroantimonate de lithium (LiSbF_6) et le tétrafluoroborate de lithium (LiBF_4).

L'invention a également pour objet les procédés de préparation de tels électrolytes polymères.

5 Dans un mode de réalisation, un électrolyte selon l'invention est préparé en mettant le PDMAN et le sel en solution dans un solvant à bas point d'ébullition (par exemple dans l'acétone), en coulant la solution sur un support approprié, puis en éliminant le solvant. On peut en
10 outre introduire dans la solution un ou plusieurs solvants supplémentaires ayant un point d'ébullition plus élevé et qui agissent en tant que plastifiants (par exemple EC ou PC) ; et/ou une charge telle que la silice, utile en particulier lorsque le PDMAN est un homopolymère non
15 réticulé ; et un agent de réticulation lorsque le comonomère du PDMAN porte des groupes capables de réticuler. Lorsque le polymère est un COPMAN obtenu à partir d'un comonomère portant des groupes ioniques, il n'est pas indispensable de dissoudre un sel dans le solvant.

20 Dans un autre mode de réalisation, un électrolyte est préparé d'une manière analogue, mais en utilisant uniquement des solvants tels que EC ou PC qui agissent comme plastifiants.

On peut également préparer un électrolyte par un
25 procédé qui consiste à dissoudre le polymère et éventuellement un agent de réticulation et/ou des charges dans l'acétone, puis à couler la solution obtenue sur un support approprié, à éliminer l'acétone, à réticuler le film puis à y incorporer une solution du sel dans un solvant.

30 Dans un autre mode de réalisation, on prépare un mélange à sec des différents constituants de l'électrolyte, à savoir le PDMAN, le sel et/ou les solvants plastifiants et/ou un agent de réticulation, puis on extrude le mélange, par exemple à travers une filière plate, et on réticule le
35 film obtenu.

Dans une autre variante, l'électrolyte peut être obtenu sous forme d'une membrane microporeuse, par exemple par un procédé d'inversion de phase. On dissout le PDMAN dans un

mélange constitué par un bon solvant (par exemple l'acétone) et par un composé non solvant (par exemple l'hexane), le non solvant ayant un point d'ébullition supérieur à celui du solvant. Ensuite, on coule la solution obtenue sur un support approprié, et on évapore le solvant ayant le point d'ébullition le plus faible. Après élimination complète de ce solvant, le PDMAN précipite dans le composé non solvant et forme une membrane microporeuse. Dans un autre mode de réalisation, une membrane microporeuse peut être obtenue à partir d'une solution de PDMAN dans un solvant (par exemple l'acétone ou le THF) que l'on coule sur un support approprié, le film sur support ainsi obtenu étant ensuite immergé dans un composé non solvant (par exemple l'hexane) pour provoquer la précipitation du PDMAN sous forme d'une membrane microporeuse. Dans les deux cas, la membrane microporeuse peut ensuite être imprégnée par un électrolyte liquide contenant le sel, et/ou des solvants, et/ou une charge et/ou un agent de réticulation. Cet électrolyte liquide remplit les micropores de la membrane et peut gonfler partiellement le PDMAN.

Un électrolyte de la présente invention peut être utilisé comme électrolyte dans un générateur électrochimique au lithium, dans un supercondensateur ou dans un système électrochrome.

Un procédé de préparation d'un homopolymère de méthacrylonitrile par voie radicalaire en masse comporte les étapes suivantes :

- on dissout un amorceur de radicaux libres à décomposition thermique dans du MAN,
- on dégaze le mélange pour éliminer l'oxygène et on l'introduit dans une enceinte hermétiquement fermée,
- on porte le mélange à une température de 60 à 90°C et on le maintient à cette température pendant 24 à 72 heures.

Avantageusement, l'amorceur peut être choisi parmi l'azobisisobutyronitrile (AIBN), le peroxyde de benzoyle et le persulfate de potassium.

Dans un procédé de préparation d'un copolymère de méthacrylonitrile à blocs, la polymérisation du ou des blocs polyméthacrylonitrile peut être effectuée par amorçage anionique monofonctionnel, difonctionnel ou trifonctionnel à
5 partir d'un bloc de poly(oxyéthylène) terminé par un, deux, ou trois groupements alcoolates.

Selon un autre mode de réalisation, le ou les blocs de poly(oxyéthylène) sont obtenus par amorçage anionique, mono- ou difonctionnel, de la polymérisation de l'oxyde d'éthylène
10 à partir d'une chaîne anionique vivante de polyméthacrylonitrile.

Les procédés de préparation d'un homopolymère ou d'un copolymère de méthacrylonitrile peuvent comprendre une étape de réticulation après les étapes de polymérisation. La réti-
15 culation peut être effectuée par irradiation ou par bombardement électronique après incorporation d'un photoamorceur et éventuellement d'un monomère de fonctionnalité 2 ou 4 à une solution de PMAN dans un solvant. Alternativement, la réticulation peut être effectuée par liaisons uréthanes ou
20 siloxanes.

On peut également obtenir un copolymère de méthacrylonitrile réticulé ou non par un procédé comportant essentiellement une étape d'amorçage de polymérisation radicalaire photochimique par irradiation (notamment UV). Un
25 tel procédé conduit directement à la réalisation d'un film mince d'électrolyte polymère.

Alternativement, on peut préparer un homopolymère ou un copolymère de méthacrylonitrile par polymérisation radicalaire selon les procédés industriels classiques en
30 émulsion ou en suspension.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre de différents exemples de réalisation d'électrolytes polymères.

Exemple 1

35 6 ml de MAN (méthacrylonitrile) fraîchement distillé sous argon pour éliminer l'oxygène, sont introduits dans un tube. 3 mg d'amorceur AIBN (azobisisobutyronitrile) sont alors dissous dans le MAN, sans addition de solvant. Le

mélange est ensuite dégazé pour éliminer l'oxygène, puis on ferme hermétiquement le tube et on le porte à 70°C pendant 48 heures.

Pour obtenir de hautes masses molaires, on a choisi les conditions expérimentales suivantes : température modérée, purification du monomère, faibles quantités d'amorceur et temps de réaction. Dans cette polymérisation en masse (c'est à dire sans solvant autre que le monomère MAN), l'homopolymère PMAN obtenu est insoluble dans le monomère MAN et forme un gel transparent et dur. Après dissolution dans l'acétone, le mélange réactionnel est précipité dans le pentane.

Après lavage du précipité au pentane et séchage, on obtient un polymère précipité avec un rendement de 30%. La viscosité intrinsèque du polymère a été déterminée dans le solvant DMF (diméthylformamide) à 25°C en utilisant un viscosimètre à capillaire avec un tube d'Ubbelohde.

Une étude comparative effectuée entre le PMAN ainsi synthétisé et le PMAN commercial fourni par la société Aldrich, a montré que ce dernier était nettement moins visqueux que le polymère synthétisé. La loi de Mark-Houwink-Sakurada du PMAN dans le DMF a permis de calculer une masse viscosimétrique $M_v = 1,1 \times 10^6$ g/mole, alors que celle du PMAN commercial est de $0,45 \times 10^6$ g/mole.

En utilisant les compositions optimales d'électrolyte (CP/EC/LiClO₄) données dans la littérature, deux films ont été coulés respectivement avec le PMAN synthétisé et le PMAN commercial. Le film préparé avec le PMAN commercial est un liquide visqueux qui s'écoule tandis que celui préparé à partir du PMAN synthétisé selon la méthode ci-dessus forme un film qui ne s'écoule pas.

Les propriétés mécaniques du film réalisé avec le PMAN synthétisé peuvent être améliorées par irradiation UV ou/et par l'adjonction de charges ou de renforts fibreux. On peut ajouter notamment dans des proportions de 5 à 20% en masse, de la silice fournie par la société Degussa sous la référence FK325. Une telle adjonction permet d'améliorer les propriétés mécaniques de l'électrolyte polymère sans nuire à ses propriétés électrochimiques.

Exemple 2

A une solution dans l'acétone de PMAN tel que préparé conformément à l'exemple 1, on ajoute 3% en masse par rapport au PMAN d'un photoamorceur, tel que l'Irgacure I 651
5 (2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthane-1-one).

Après évaporation de l'acétone, le film est soumis à une irradiation UV en utilisant une lampe UV, Philips de type HPA à iodures métalliques (fer et cobalt), dont le spectre d'émission UV A intense se situe entre 350 et 400
10 nanomètres après un temps d'exposition de 25 mn. L'échantillon est placé à environ 8 cm de la lampe UV et refroidi par un système à effet Peltier pour maintenir sa température en dessous de 50°C.

De fait, et malgré l'absence d'insaturations, le PMAN
15 réticule partiellement. Le taux d'extractibles est alors de 85%, mais le comportement par rapport à l'électrolyte classique est amélioré, probablement du fait de réactions de branchement qui augmentent la masse molaire Mw des parties non réticulées.

20 Dans une variante, à l'échantillon de PMAN dissous dans le minimum d'acétone, on incorpore 3% en masse d'Irgacure I 651, ainsi que 50 à 80% en mole de carbonate d'éthylène en tant que solvant plastifiant. L'évaporation de l'acétone n'entraîne pas celle du carbonate d'éthylène.

Exemple 3

25

A une solution concentrée de PMAN dans l'acétone préparée conformément à l'exemple 1, on ajoute un méthylènebisacrylamide (désigné ci-après par « MBA ») qui est un monomère de fonctionnalité égale à 4 dans différentes
30 proportions et 3% en poids d'Irgacure I 651 par rapport au PMAN. Le film est coulé dans un support.

Après évaporation de l'acétone, le film est soumis à une exposition UV avec la lampe utilisée dans l'exemple 2. Le taux d'insolubles a été mesuré après lavage dans un large
35 excès d'acétone de la membrane obtenue. La différence entre la pesée de la membrane avant lavage et après lavage, suivi de séchage, permettant de calculer le taux d'insolubles. Des essais ont été réalisés pour différents % en masse de

monomère MBA par rapport au MAN. Les résultats obtenus montrent que la proportion d'insolubles augmente avec le taux de MBA et passe par un maximum pour un taux de MBA de 30%. Toutefois ce taux d'insolubles atteint déjà 40% pour un
5 taux de MBA de seulement 3%.

Exemple 4

On a préparé un copolymère MAN/méthacrylate de glycidyle. Deux synthèses ont été réalisées avec les proportions molaires suivantes des monomères : la première
10 avec 95% de MAN et 5% de méthacrylate de glycidyle et la seconde avec 80% de MAN et 20% de méthacrylate de glycidyle. Les copolymérisations, réalisées dans la cyclohexanone, sont amorcées par l'AIBN (3 mg d'AIBN sont utilisés pour 6 ml de solution). La synthèse a lieu sous pression d'argon à 70°C
15 pendant plusieurs jours. Les copolymères sont obtenus avec un rendement voisin de 80%. Ils présentent une répartition quasi-statistique des deux comonomères dans les chaînes macromoléculaires. Toutefois le méthacrylate de glycidyle a une réactivité inférieure à celle du MAN et la proportion
20 des deux unités monomères dans le copolymère est sensiblement différente de celle du mélange initial de monomères. Ainsi les copolymères obtenus avec les proportions initiales données ci-dessus ont les compositions suivantes : 99% MAN et 1% de méthacrylate de glycidyle pour
25 la première synthèse, 96% MAN et 4% de méthacrylate de glycidyle pour la seconde. Il est donc nécessaire, pour atteindre un taux d'incorporation de Z % d'unités glycidyle, de prévoir une proportion initiale de méthacrylate de glycidyle environ égale à 5Z %. La réticulation d'un tel
30 copolymère peut se faire par ouverture avec des diamines ou triamines. Dans le présent exemple, la réticulation a été obtenue par une photopolymérisation sous irradiation UV en utilisant l'hexafluoroantimonate de diphenyliodonium $[(C_6H_5)_3I^+, SbF_6^-]$ comme photoamorceur cationique. Celui-ci
35 libère sous UV un acide de Lewis qui amorce la polymérisation cationique des cycles oxiranes. Un taux d'insoluble de 63% a été obtenu pour une proportion de 4% en masse d'amorceur. Il est possible d'augmenter ce pourcentage

en partant d'un copolymère de plus haute masse et plus riche en fonctions glycidyle.

Exemple 5

Un copolymère MAN/HEMA comprenant 3% en mole d'HEMA et
5 97% de MAN a été synthétisé. Les pourcentages des deux monomères dans le copolymère ont été déterminés par RMN du proton en utilisant un spectromètre à transformée de Fourier Brucker 200 MHz. La synthèse a eu lieu en masse à 70°C pendant 48H en utilisant l'AIBN comme amorceur. 3 mg
10 d'amorceur AIBN ont été utilisés pour 8 ml de mélange de monomères (3% HEMA et 97% MAN). Le copolymère obtenu est soluble dans l'acétone et il a été reprecipité dans le pentane. Le copolymère est aussi soluble dans le THF (tétrahydrofurane), ce qui a permis sa caractérisation par
15 chromatographie à perméation de gel en utilisant un jeu de colonnes d'ultrastyrigel de porosité 500, 10^3 , 10^4 , et 10^5 Angströms, étalonné avec un jeu d'échantillons standard de polystyrène. Des masses molaires en masse M_w voisines de 10^5 g/mole, calculées en équivalent polystyrène, ont été
20 obtenues. La réticulation par une liaison uréthane a été effectuée en utilisant comme amorceur le toluène diisocyanate (TDI) ou l'hexaméthyl diisocyanate (HMDI). Le TDI et le HMDI sont utilisés en proportion stœchiométrique par rapport aux fonctions alcool du motif HEMA (nombre de
25 fonctions OH de l'HEMA égal au nombre de fonctions NCO de TDI ou HMDI, c'est-à-dire $NCO/OH=1$). Le dilaurate de dibutyle étain est utilisé comme catalyseur dans une proportion de 5% en mole par rapport au nombre de moles de fonction NCO. Le copolymère, le diisocyanate et le
30 catalyseur sont dissous en solution concentrée dans l'acétone ou le THF. Après dégazage pour enlever les bulles d'air, le produit est coulé dans un support, le solvant (acétone ou THF) est évaporé et on laisse la réaction se poursuivre pendant 48 heures à 30°C dans une boîte à gants
35 maintenue sous argon sec.

Des taux d'insoluble voisins de 90% ont été obtenus avec les deux types d'amorceur. La réticulation entraîne, de façon surprenante, une diminution de la température de

transition vitreuse, de respectivement 30°C et 40°C selon que l'on utilise TDI ou HMDI. La réticulation exerce donc un effet de plastification interne permettant d'obtenir une membrane plus souple.

- 5 Le copolymère MAN/HEMA pourrait être réticulé en traitant les fonctions alcool des motifs HEMA par le triéthoxy isocyanatopropylsilane, commercialisé par Aldrich sous la référence 41,336,4. En utilisant une stœchiométrie 1/1 entre les fonctions OH de l'HEMA et isocyanate du silane
10 on peut condenser le silane, sur le copolymère en utilisant le même pourcentage de catalyseur qu'avec TDI ou HMDI. Le produit de la réaction reste soluble dans le solvant de réaction et les fonctions peuvent être hydrolysées selon un mécanisme sol-gel classique (0,5 moles d'eau par mole de
15 fonction éthoxysilane) pour former un réseau à liaison siloxane. La réaction d'hydrolyse/condensation des liaisons éthoxysilane doit être effectuée de préférence après avoir coulé le film.

Exemple 6

- 20 Des copolymères de MAN et d'un méthacrylate de poly-(éthylène glycol)méthoxy qui a une masse molaire $M_n=400$ g/mol et qui est désigné par PEGMM 400 ont été synthétisés, lesdits copolymères comprenant différents pourcentages de PEGMM 400. Les deux monomères ont été mélangés dans les
25 proportions molaires suivantes : pour la première synthèse 4% de PEGMM et 96% de MAN ; pour la seconde synthèse 8% de PEGMM et 92% de MAN. 3 mg d'AIBN ont été incorporés pour 6 g de mélange de monomères. La polymérisation a été réalisée en masse à 70°C en ampoule scellée (suivant le protocole de
30 l'exemple 1). Des copolymères comprenant 6% en mole et 14% en mole de PEGMM400 ont été ainsi obtenus. Ces copolymères solubilisés dans l'acétone sont reprécipités dans le pentane. Des masses voisines de 10^5 g/mol ont été obtenues.

Exemple 7

- 35 Un terpolymère MAN/PEGMM/HEMA (hydroxyéthyl méthacrylate) comprenant 2,5% en mole de PEGMM400 et 5% en

mole d'HEMA a été synthétisé selon le même mode de synthèse de l'exemple 6.

Un terpolymère soluble dans l'acétone a été obtenu. Il présente une masse moléculaire de 40 000 g/mol. Il a ensuite
5 été réticulé par une liaison uréthane en utilisant l'hexaméthylène diisocyanate (HMDI) qui est un isocyanate difonctionnel, en proportion stœchiométrique (NCO/OH=1) et en présence de dilaurate de dibutyle/étain comme catalyseur (5% en mole par rapport aux fonctions NCO). Un réseau
10 présentant un fort taux d'insolubles (90%) a été obtenu.

Exemple 8

0,1 mol de méthacrylonitrile, 0,018 mol de méthacrylate d'octyle et 0,0062 mol d'HEMA ont été mélangés à 2 ml de butanone (solvant) dans un tube scellé sous argon. La
15 polymérisation radicalaire a eu lieu à 70°C en utilisant l'AIBN comme amorceur. 3 mg d'AIBN ont été incorporés au mélange de monomères. Le copolymère obtenu est solubilisé dans l'acétone et reprecipité dans le pentane. Un copolymère de composition molaire 69%MAN / 12%HEMA / 19% Méthacrylate
20 d'octyle a été obtenu avec un rendement voisin de 40%. La masse moléculaire en nombre relevée pour ce polymère est $M_n=30000$ g/mol. Le méthacrylate d'octyle incorporé joue le rôle de plastifiant interne et contribue à une diminution de la température de transition vitreuse T_g ($T_g=82^\circ\text{C}$) d'environ
25 40°C.

Ce copolymère a été réticulé par des liaisons uréthane en utilisant le HMDI comme amorceur en proportion stœchiométrique (NCO/OH=1), et le dilaurate de dibutyle/étain (5% en mole par rapport au fonction NCO) comme catalyseur. Un
30 réseau ayant un taux d'insoluble de 86% a été obtenu.

Exemple 9

0,1 mol de méthacrylonitrile, 0,021 mol de méthacrylate de butyle et 0,0037 mol d'HEMA (hydroxyéthyl méthacrylate) ont été introduits dans un tube scellé. La polymérisation a
35 eu lieu en masse à 70°C avec l'AIBN comme amorceur. 3 mg d'AIBN ont été incorporés.

Ce polymère est soluble dans différents solvants à bas point d'ébullition comme l'acétone ou le tétrahydrofurane.

Un copolymère de composition molaire 52%MAN/9%HEMA/39% de méthacrylate de butyle a été également obtenu (suivant
5 une polymérisation par voie radicalaire analogue à celle décrite à l'exemple 8) avec un rendement voisin de 30%. Le copolymère obtenu présente une masse moléculaire en nombre de 70 000 g/mol et une température de transition vitreuse de 80°C.

10 Ce copolymère a été réticulé par des liaisons uréthane en utilisant le HMDI comme amorceur en proportion stœchiométrique (NCO/OH=1) et le dilaurate de dibutyle/étain (5% en mole par rapport au fonction NCO) comme catalyseur. Un réseau ayant un taux d'insoluble de 85% a été obtenu.

15 **Exemple 10**

0,1 mol de MAN, 0,021 mol d'acrylate d'hexyle et 0,0037 mol d'HEMA ont été mélangés. La polymérisation a eu lieu en masse à 70°C, en tube scellé avec l'AIBN comme amorceur. 3 mg d'AIBN ont été incorporés. Un copolymère de composition
20 molaire 93%Man/2%HEMA/5% d'acrylate d'hexyle a été obtenu. Il présente une masse moléculaire en nombre de 50 000 g/mol et une température de transition vitreuse de 80°C, inférieure de 40°C à celle de l'homopolymère de PMAN.

Ce copolymère a été réticulé par des liaisons uréthane
25 en utilisant le HMDI comme amorceur en proportion stœchiométrique (NCO/OH=1), et le dilaurate de dibutyle / étain (5% en mole par rapport au fonction NCO) comme catalyseur. Un réseau ayant un taux d'insoluble de 87% a été obtenu.

Exemple 11

30 0,09 mole de méthacrylonitrile et 0,01 mole de styrène ont été utilisés pour une synthèse radicalaire en masse, en tube scellé. Un copolymère comprenant 17% de motifs styréniques a été obtenu. Ce copolymère est soluble dans le tétrahydrofuranne et l'acétone. Il présente une masse
35 moléculaire de 60 000 g/mol.

Exemple 12

Divers α,ω -di-hydroxy-oligo-(oxyéthylène) ayant différentes masses molaires ont été utilisés ($M_n=2000$, 3400, 4600 et 8000). Il s'agit de polyéthylène glycols disponibles dans le commerce sous les dénominations PEG2000, PEG3400, PEG4600 et PEG8000.

Après dissolution de 0,69 g de PEG 4600 (soit une quantité de 3.10^{-4} mole de OH) dans 7,5ml de THF (tétrahydrofurane), de l'hydruure de sodium en proportion stœchiométrique (par rapport à la concentration en OH terminaux) est ajouté. La solution prend une coloration brune caractéristique de l'alcoolate formé. Le méthacrylonitrile est alors ajouté à l'alcoolate dans les proportions appropriées pour obtenir la longueur des blocs PMAN souhaitée.

La réaction se poursuit pendant 24 heures, puis elle est désactivée à l'eau. De 100 à 300 motifs de méthacrylonitrile ont été ainsi incorporés (suivant le PEG utilisé) avec un rendement proche de 100%.

Le mode opératoire ci-dessus a été utilisé pour la préparation de copolymères respectivement à partir de PEG2000, PEG3400 et PEG8000. Pour les différentes synthèses effectuées, la concentration en mole de OH/litre a été maintenue constante (3.10^{-4} mole de OH) pour 7,5ml de THF.

Les masses molaires ont été déterminées par RMN du proton et elles ont également été mesurées par GPC (chromatographie à perméation de gel). Une comparaison des valeurs obtenues est résumée par le tableau suivant :

PEG départ	Nombre de motifs MAN introduits	Mn (GPC) en g/mol	Mn (RMN) en g/mol
PEG2000	200	13100	15400
PEG2000	100	7700	7800
PEG3400	200	10000	15800
PEG4600	200	11400	10400
PEG4600	300	22000	23000
PEG7400	300	16000	28200

On observe un bon accord entre les masses obtenues par les deux types de mesure. Les copolymères obtenus ont un faible indice de polymolécularité. Le rapport $I = M_w/M_n$ (M_w = la masse molaire moyenne en masse, M_n = masse molaire moyenne en nombre) est faible, inférieur à 1,5. Ce résultat est compatible avec une polymérisation anionique "vivante" (Rendement : environ 100% de polymérisation).

De manière surprenante l'incorporation de motifs MAN permet de diminuer la cristallinité de la séquence poly(oxyde d'éthylène) (POE) comme le montre l'analyse thermique différentielle des échantillons. On obtient ainsi des copolymères totalement amorphes pour 200 motifs de méthacrylonitrile incorporés. Le copolymère ainsi obtenu présente une seule température de transition vitreuse comprise entre les deux températures de transition vitreuse des deux homopolymères.

Une température de transition vitreuse voisine de -20°C est obtenue pour des copolymères comprenant une séquence POE de 45 motifs et deux séquences latérales comprenant chacune 100 motifs de méthacrylonitrile. Les différents copolymères synthétisés sont solubles dans de nombreux solvants tels que l'acétone et le tétrahydrofuranne.

On a préparé un certain nombre d'électrolytes en incorporant des sels de lithium dans les polymères précédemment décrits (exemples 1 à 12) et on a effectué des mesures de conductivité.

Ces mesures sont décrites dans les exemples ci-dessous.

Le polymère est rendu conducteur ionique par incorporation d'un sel de lithium. Un sel de lithium, comme le trifluorométhanesulfonyl imidure de lithium (ou LiTFSI) et le polymère sont dissous dans l'acétone. La solution est alors coulée et le solvant évaporé. Les mesures de conductivité sont réalisées avec un impédancemètre en utilisant une cellule à électrode bloquante en acier inoxydable. L'analyse en fréquence est effectuée entre 13 MHz et 5 Hz. Les mesures sont réalisées sous vide dynamique (électrolyte polymère sec) ou sous surpression d'argon sec (électrolytes polymères plastifiés).

Exemple 13

La conductivité du PMAN à l'état sec tel que préparé à l'exemple 1 et en présence de (trifluorométhylsulfonyl)-imidure de lithium (LiTFSI) a été mesurée dans une large
5 gamme de concentrations.

Cet électrolyte présente une très faible conductivité pour des concentrations moyennes en sel. La composition de l'électrolyte polymère est exprimée par le rapport CN/Li qui représente le rapport entre le nombre (CN) d'unités
10 méthacrylonitrile et le nombre (Li) de moles de sel. Une conductivité de 8×10^{-8} S/cm à 40°C est obtenue pour un rapport CN/Li=8.

A l'inverse du phénomène constaté pour un poly(oxyéthylène), la conductivité du PMAN sec croît lorsque
15 la concentration en sel augmente, c'est à dire lorsque le rapport CN/Li diminue. Pour de très fortes concentrations en sel, des conductivités intéressantes telles que $5 \cdot 10^{-5}$ S/cm pour un rapport CN/Li=2 sont obtenues. Le sel LiTFSI joue donc de façon surprenante le rôle d'un plastifiant externe.

20

CN/Li	conductivité σ (S/cm) à 40°C	conductivité σ (S/cm) à 80°C
2	$8 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-5}$
3	10^{-8}	$3 \cdot 10^{-6}$
6	10^{-8}	$3 \cdot 10^{-6}$
8	$8 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-6}$
12	10^{-8}	$3 \cdot 10^{-6}$
16	-	$2 \cdot 10^{-6}$
30	-	10^{-7}

Ce résultat obtenu en l'absence de solvant montre une très bonne interaction entre la matrice thermoplastique et le sel, puisque celui-ci permet de préparer des électrolytes
25 polymères très concentrés en sel, ce qui est favorable aux conductivités des électrolytes polymères plastifiés.

Exemple 14

A une solution de PMAN dans l'acétone on ajoute 30% en masse de méthylène-bisacrylamide qui est un monomère de fonctionnalité égale à 4 (commercialisé par la société Aldrich sous la référence 14,832-6), 3% en masse d'Irgacure I 651, le sel LiTFSI et le carbonate d'éthylène (EC) à titre de plastifiant.

Après évaporation de l'acétone, le film obtenu est exposé à un rayonnement UV avec la lampe décrite dans l'exemple 2. Le carbonate de propylène utilisé pour les mesures de conductivité n'est ajouté qu'après la réticulation pour éviter son évaporation par échauffement infrarouge au cours de la réticulation.

Une conductivité de 10^{-3} S/cm à 20°C est obtenue pour un électrolyte de composition molaire PMAN(20%) / EC(50%) / PC(25%) / LiTFSI (5%). « PMAN(20%) » signifie que la proportion d'homopolymère PMAN présent dans l'électrolyte est telle que l'électrolyte contient 20 moles d'unités MAN pour 50 moles EC, 25 moles de PC et 5 moles de LiTFSI.

Par ailleurs, on a élaboré un électrolyte de composition molaire PMAN(25%) / EC(70%) / PC(00%) / LiTFSI(5%) qui présente une conductivité électrique de 10^{-3} S/cm à 20°C. La conductivité reste égale à 7.10^{-4} S/cm à 8°C, puis elle diminue rapidement à plus basse température du fait de la cristallisation de l'EC.

Du fait qu'ils ne mettent en œuvre qu'un solvant (EC), qui est le moins volatil, ces derniers électrolytes sont plus faciles à produire, mais ils sont limités à des utilisations à des températures supérieures à 8°C.

Des études de stabilité électrochimique ont été effectuées sur l'échantillon de composition molaire PMAN(20%) / EC(50%) / PC(25%) / LiTFSI (5%). L'échantillon présente, par voltamétrie cyclique sur macroélectrode d'acier inox, une bonne stabilité en réduction jusqu'à 0 Volt par rapport au couple électrochimique Li/Li⁺ et en oxydation jusqu'à au moins 4,1 V (toujours par rapport au couple Li/Li⁺). Le suivi de l'évolution, au cours du temps, de la résistance d'interface entre l'électrolyte polymère et

l'électrode de lithium métal à 40°C montre une bonne stabilité de l'interface sur plusieurs jours. Ce comportement est différent de celui observé avec un électrolyte classique associant PAN, PC et LiClO₄, qui montre
 5 une augmentation continue de la résistance d'interface avec le temps.

Tableau donnant les rapports R/R_{t0} des résistances d'interface au cours du temps.

Temps en Heures	R/R_{t0} Li/(PAN/EC/PC/LiClO ₄) [1]	R/R_{t0} Li/(PMAN/EC/PC/LiTFSI)
0	1	1
2	1,50	1,14
24	3	1,14
50	5	1,15
70	6	1
80	7	0,9
95	7,6	0,97
120	9	1
130	11	0,97

10

[1] essai pour le PAN décrit dans : G.B. Appetecchi, F. Croce and B. Scrosati, Electrochimica Acta, 40, 991, 1995

La résistance d'interface initiale est R_{t0} et la résistance à un instant t est notée R . L'évolution du rapport R/R_{t0} au cours du temps montre, aux incertitudes expérimentales près, la stabilité du PMAN alors que la résistance
 15 d'interface croît régulièrement pour l'électrolyte à base de PAN et se trouve multipliée par un facteur supérieur à 10 après cinq jours.

20

Exemple 15

Des mesures de conductivité ont été réalisées sur un copolymère synthétisé comme décrit dans l'exemple 5 (MAN/HEMA). Le copolymère, le sel LiTFSI, le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène et l'hexaméthylène
 25 diisocyanate sont solubilisés dans l'acétone. La solution

est alors coulée sur un support, puis l'acétone est évaporée. La solution est laissée sous atmosphère inerte, en boîte à gants sous argon, pendant 48 heures à 30°C pour terminer la réticulation.

5 La composition molaire choisie pour les mesures de conductivité est la suivante:

copolymère MAN/HEMA(15%)/EC(56%)/PC(23%)/LiTFSI(5%).

100 moles d'un tel matériau contiennent 56 moles EC, 23 moles PC, 5 moles LiTFSI, $97/100 \times 15 = 14,55$ moles d'unités MAN
10 et $3/100 \times 15 = 0,45$ mole d'unités HEMA.

L'électrolyte polymère élaboré présente une conductivité de 8×10^{-4} S/cm à 20°C et de 4×10^{-4} S/cm à 0°C.

Exemple 16

Des mesures de conductivité ont été effectuées sur un
15 terpolymère synthétisé comme décrit dans l'exemple 10. Le copolymère, le sel LiTFSI, le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène et l'hexaméthylène diisocyanate sont dissous dans l'acétone. La solution est alors coulée sur un support, puis l'acétone est évaporée. La solution est
20 laissée 48 heures pour terminer la réticulation. La composition molaire utilisée pour les mesures de conductivité est la suivante :

Copolymère MAN/HEMA/AH(15%)/EC(56%)/PC(23%)/LiTFSI(5%).

100 moles d'un tel matériau contiennent 56 moles EC, 24
25 moles PC, 5 moles LiTFSI, $93/100 \times 15 = 13,95$ moles d'unités MAN, $2/100 \times 15 = 0,3$ mole d'unités HEMA et 0,75 mole d'unités AC (acrylate d'hexyle).

La conductivité est de 10^{-3} S/cm à 20°C, et de 5×10^{-4} S/cm à 0°C.

30

Exemple 17

Des mesures de conductivité ont été effectuées sur un copolymère synthétisé comme décrit dans l'exemple 12. Ce copolymère comprend une séquence POE de 45 motifs et deux séquences latérales comprenant chacune 100 motifs
35 méthacrylonitrile. Le copolymère est dissous en présence du sel de lithium (LiTFSI) dans l'acétone. Le film est coulé, le solvant est alors évaporé. Le film de polymère est laissé

plusieurs jours à sécher. Dans ce type de copolymère, le bloc POE et le bloc PMAN peuvent contribuer à solvater le cation Li^+ . La composition de l'électrolyte est donc exprimée en $(\text{O}+\text{CN})/\text{Li}$, rapport entre d'une part la somme du nombre de moles de motifs oxyéthylène (O) et du nombre de moles de MAN (CN), et d'autre part le nombre de moles de sel de lithium (Li).

L'électrolyte sec obtenu présente une conductivité de 10^{-6} S/cm vers 25°C pour une concentration en sel $(\text{O}+\text{CN})/\text{Li}=8$. Si on augmente la concentration en sel de l'électrolyte jusqu'au rapport $(\text{O}+\text{CN})/\text{Li}=1$, la conductivité augmente jusqu'à 2×10^{-5} S/cm à 20°C . Cette valeur est équivalente à celles qui sont obtenues avec les meilleurs polyéthers amorphes.

Le sel LiTFSI joue donc ici un rôle de plastifiant externe. Ce phénomène surprenant est contraire à celui couramment observé pour des polyéthers (POE), où le sel augmente la T_g du fait des fortes interactions sel/matrice.

Exemple 18

On a préparé des bipolymères polyméthacrylonitrile-copoly(méthacrylate d'hydroxyéthyle) par copolymérisation radicalaire en masse à 80°C de méthacrylonitrile (MAN) et de méthacrylate d'hydroxyéthyle (HEMA).

On a utilisé 6 ml de MAN, 10 microlitres d'une solution à 0,1 g/ml d'AIBN dans l'acétone (soit 1 mg), et 0,260 ml de HEMA. Le mélange réactionnel a été refroidi après 48 heures de réaction, dissous dans l'acétone, puis précipité dans le pentane. Le précipité récupéré a été lavé au pentane, puis séché sous vide à 50°C .

Le procédé a été reproduit dans les mêmes conditions, en utilisant successivement 6 ml de MAN et 0,434 ml de HEMA puis 6 ml de MAN et 0,867 ml d'HEMA.

La réticulation des copolymères obtenus permet d'améliorer leur tenue mécanique et de minimiser les problèmes de fluage. Les copolymères ont été réticulés à l'aide d'hexaméthylène diisocyanate (HMDI). La réticulation résulte de la polycondensation entre les fonctions OH du copolymère et les fonctions isocyanate de HMDI qui forment

des liaisons uréthanes. On a préparé une solution en introduisant dans l'acétone un copolymère MAN/HEMA et HMDI en proportions stœchiométriques (NCO/OH=1) en présence de dilaurate de dibutyle étain (5% par rapport aux fonctions
 5 OH) comme catalyseur. Après dégazage pour enlever les bulles d'air, la solution a été coulée dans un support, le solvant a été évaporé et on a laissé la réaction se poursuivre pendant 48 heures à 30°C dans une boîte à gants maintenue sous argon sec.

10 La composition de chacun des copolymères avant réticulation a été déterminée par RMN du proton. La température de transition vitreuse des chacun des copolymères avant et après réticulation a été déterminée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.
 15 « MAN/HEMA » représente le pourcentage initial en mole des monomères utilisés. « MAN/HEMA (RMN) » désigne la composition du copolymère déterminée par RMN, en % d'unités, « Tg(C) » désigne la température de transition vitreuse en degrés Celsius des copolymères obtenus, et « Tg(R) »
 20 désigne la température de transition des réseaux obtenus par réticulation des copolymères.

MAN/HEMA	MAN/HEMA (RMN)	Tg (C)	Tg (R)
97/3	94,2/5,8	92,8	49,2
95/5	93/7	78,8	45,7
90/10	82,6/17,4	95,8	41,1

L'on constate que le Tg d'un réseau est nettement inférieur au Tg du copolymère correspondant.

Des mesures de conductivité ont été effectuées sur les
 25 trois copolymères synthétisés. Pour chacun des copolymères, on a préparé une solution de copolymère dans l'acétone, puis on a ajouté le sel LiTFSI, le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène et le HMDI dans des proportions telles que la membrane finale présente la composition
 30 suivante : 11 % de copolymère réticulé, 73 de EP/PC (1/1) et 16 % de sel LiTFSI. La solution a été coulée dans un anneau

de verre à fond téfloné, puis on a évaporé l'acétone. Après avoir maintenu l'ensemble à température ambiante pendant 48 heures, on a constaté que 90% du copolymère avait réticulé.

L'évolution de la conductivité en fonction de la
5 température a été mesurée. La courbe représentant
« log(conductivité) » = f(1/température en K) montre un excellent comportement dans une plage de température allant de 253 K à 363 K. La membrane ne subit ni altération, ni fluage à haute température malgré les forts taux de solvants
10 utilisés. La conductivité, exprimée en millisiemens/cm, atteint respectivement 0,7, 3,5 et 9 aux températures de -20°C, + 20°C et + 90°C.

L'étude par voltampérométrie cyclique de la membrane préparée à partir du bipolymère 95/5 a été effectuée à 25°C
15 en utilisant une électrode de travail en acier inoxydable, une électrode auxiliaire et un électrode de référence de lithium. Le volampérogramme obtenu montre une bonne stabilité dans le domaine 0 à 4,4 volts par rapport au lithium. Le rendement réoxydation / dépôt du lithium est de
20 75% dans ces conditions.

Exemple 19

Des terpolymères polyméthacrylonitrile-co-méthacrylate d'hydroxyéthyle-co-mméthacrylate de butyle (MAN/HEMA/BUMA) ont été préparés selon le mode opératoire décrit dans
25 l'exemple 18. On a utilisé 6 ml de MAN, 10 microlitres d'une solution à 0,1 g/l d'AIBN dans l'acétone, soit 1 mg d'AIBN, 0,26 ml de HEMA et 0,569 ml de BUMA. Le mélange réactionnel a été refroidi après 48 heures de réaction, dissous dans l'acétone, puis précipité dans le pentane. Le précipité
30 récupéré a été lavé au pentane, puis séché sous vide à 50°C.

Le procédé a été reproduit dans les mêmes conditions, en utilisant successivement 6 ml de MAN, 0,26 ml et 1,137 ml de HEMA et de BUMA, puis 6 ml de MAN, 0,26 ml et 2,275 ml de HEMA et de BUMA.

35 La composition des terpolymères a été déterminée par RMN du proton sur des échantillons dissous dans l'acétone deutérée D6. Une solution des terpolymères dans le THF a été soumise à une analyse par chromatographie à perméation de

gel en utilisant un jeu de colonnes d'ultrastyrigel de porosité 500, 10^3 , 10^4 , et 10^5 Angströms. Les masses moyennes M_w et M_n ont été calculées en équivalents polystyrène.

Il apparaît que le monomère BUMA exerce un effet de plastification interne sur le terpolymère non réticulé, puisque les T_g diminuent lorsque le taux de BUMA augmente.

Les copolymères ont été réticulés à l'aide de HMDI dans des conditions similaires à celles décrites dans l'exemple 19. L'on constate que la réticulation par HMDI exerce un effet de plastification plus important que l'incorporation de BUMA.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous. « MAN/HEMA/BUMA » représente le pourcentage initial en mole des monomères utilisés. « MAN/HEMA/BUMA (RMN) » désigne la composition du copolymère déterminée par RMN, en % d'unités, « $T_g(C)$ » désigne la température de transition vitreuse en °C des copolymères obtenus, et « $T_g(R)$ » désigne la température de transition des réseaux obtenus par réticulation des copolymères.

MAN/HEMA/ BUMA	MAN/HEMA/BUMA	M_n g/mole	M_w g/mole	$I=M_w/M_n$	$T_g(C)$	$T_g(R)$
92/3/5	87,2/5,5/7,3	74800	89000	1,2	98,4	57,7
87/3/10	78,8/8/13,2	129900	188900	1,45	90,8	63,5
77/3/20	72/6,4/21,6	307900	599300	1,9	80,4	66,6

Des membranes ont été préparées dans des conditions analogues à celles décrites dans l'exemple 18 et leur conductivité a été mesurée. La membrane obtenue à partir d'une composition contenant 73% en mole d'un mélange EC/PC 1/1, 11% en mole de réseau obtenu à partir du mélange de monomères 92/3/5 et 16% en mole de $LiN(SO_2CF_3)_2$ présente la meilleure conductivité (2,3 millisiemens à 20°C). Un nombre de transport du lithium de 0,79 a été déterminé à 25°C.

Exemple 20

Des terpolymères associant MAN et HEMA à un monomère méthacrylique à chaîne pendante oligoéther ont été préparés dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 19 en

remplaçant le méthacrylate de butyle par un méthacrylate de poly(éthylène glycol) éthyléther de masse molaire 246 commercialisé par la société Aldrich sous la référence 40,954-5.

5 On a utilisé 6 ml de MAN, 10 microlitres d'une solution à 0,1 g/l d'AIBN dans l'acétone (soit 1 mg d'AIBN), 0,17 ml de HEMA et 0,46 ml de PEGEEM. Le mélange réactionnel a été refroidi après 48 heures de réaction, dissous dans l'acétone, puis précipité dans le pentane. Le précipité
10 récupéré a été lavé au pentane, puis séché sous vide à 50°C. Le procédé a été reproduit dans les mêmes conditions, en utilisant successivement 6 ml de MAN, 0,17 ml et 0,69 ml de HEMA et de PEGEEM, puis 6 ml de MAN, 0,17 ml et 0,91 ml de HEMA et de PEGEEM.

15 Les masses molaires moyennes et les températures de transition vitreuses ont été déterminées. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous. « MAN/HEMA/PEGEEM » représente le pourcentage
20 initial en mole des monomères utilisés. « MAN/HEMA/PEGEEM (RMN) » désigne la composition du copolymère déterminée par RMN, en % d'unités, « Tg(C) » désigne la température de transition vitreuse en °C des copolymères obtenus, et « Tg(R) » désigne la température de transition
25 des réseaux obtenus par réticulation des copolymères.

MAN/HEMA/ PEGEEM	MAN/HEMA/ PEGEEM	Mn g/mole	Mw g/mole	I= Mw/Mn	Tg (C)	Tg (R)
93,5/2,8/3,7	90,2/5,1/4,7	45200	184300	4,1	77,8	56,5
91,6/2,8/5,6	85,6/9,4/5	38000	152000	3,99	67,7	49,5

Les conductivités à 20°C varient entre 2,5 et 3,1 millisiemens/cm selon la composition du copolymère. Un nombre de transport du lithium de 0,57 a été mesuré pour le
30 terpolymère de composition 85,6/9,4/5 en MAN/HEMA/PEGEEM.

REVENDEICATIONS

1. Electrolyte polymère solide caractérisé en ce qu'il comprend au moins un polymère de méthacrylonitrile choisi parmi :

- 5 - les homopolymères linéaires de forte masse, renforcés ou non ;
- les homopolymères, renforcés ou non, rendus tridimensionnels par réticulation ;
- les copolymères de méthacrylonitrile linéaires de forte
10 masse ;
- les copolymères de méthacrylonitrile et d'au moins un comonomère permettant une réticulation, rendus tridimensionnels par réticulation.

2. Electrolyte polymère solide selon la revendication
15 1, caractérisé en ce que le polymère de méthacrylonitrile est un copolymère de méthacrylonitrile et d'un comonomère permettant d'utiliser des solvants à bas point d'ébullition et/ou d'un comonomère permettant une plastification interne du polymère par diminution de sa température de transition
20 vitreuse et/ou d'un comonomère permettant d'introduire la fonction ionique pour obtenir un électrolyte unipolaire.

3. Electrolyte polymère solide selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient un homopolymère de méthacrylonitrile et de 5% à 20% en masse de silice.

25 4. Electrolyte polymère solide selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le polymère de méthacrylonitrile est un copolymère de méthacrylonitrile et d'au moins un comonomère acrylique ou méthacrylique.

5. Electrolyte polymère solide selon la revendication
30 4, caractérisé en ce que le polymère de méthacrylonitrile est un copolymère de méthacrylonitrile et d'au moins un comonomère acrylique répondant à la formule $CHX=CZ-CO-V-Y$ dans laquelle :

- X représente C_nH_{2n+1} avec $0 \leq n \leq 8$;
- 35 - Z représente C_nH_{2n+1} avec $0 \leq n \leq 8$ ou $(CH_2)_mCN$ avec $0 \leq m \leq 4$;
- V représente O, NH ou NR, R représente C_nH_{2n+1} avec $0 \leq n \leq 8$;

- Y représente un radical C_nH_{2n+1} avec $0 \leq n \leq 8$, un radical portant un groupe oxirane $C_nH_{2n}-(CH-CH_2)-O$ avec $1 \leq n \leq 4$ ou un radical $[(CH_2)_m-O]_pR'$ dans lequel $m = 2, 3, 4$, $1 \leq p \leq 50$ et R' représente C_nH_{2n+1} avec $0 \leq n \leq 8$.

5 6. Electrolyte polymère solide selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère de méthacrylonitrile est un copolymère de méthacrylonitrile et d'un alkylène bisacrylamide répondant à la formule $CH_2=CH-CO-NH-(CH_2)_n-NH-CO-CH=CH_2$ dans laquelle $0 \leq n \leq 6$.

10 7. Electrolyte polymère solide selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère de méthacrylonitrile est un copolymère de méthacrylonitrile et d'un diacrylate ou diméthacrylate d'alkyle ou d'un diacrylate ou diméthacrylate de poly(éthylène glycol).

15 8. Electrolyte polymère solide selon la revendication 5, caractérisé en ce le comonomère est un méthacrylate de poly(éthylèneglycol)méthoxy $CH_2=C(CH_3)-CO-O-(CH_2)_2-O-]_pCH_3$ avec $1 \leq p \leq 50$.

20 9. Electrolyte polymère solide selon la revendication 5, caractérisé en ce que le comonomère est un acrylate d'hydroxyalkyle répondant à la formule $CH_2=CH-CO-O-(CH_2)_m-OH$ avec $1 \leq m \leq 8$ ou un méthacrylate d'hydroxyalkyle répondant à la formule $CH_2=C(CH_3)-CO-O-(CH_2)_m-OH$ avec $1 \leq m \leq 8$.

25 10. Electrolyte polymère solide selon la revendication 9, caractérisé en ce que le comonomère est choisi parmi l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate d'hydroxypropyle, l'acrylate d'hydroxybutyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate d'hydroxypropyle et le méthacrylate d'hydroxybutyle.

30 11. Electrolyte polymère solide selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère de méthacrylonitrile est un terpolymère de méthacrylonitrile (MAN), de méthacrylate de poly(éthylèneglycol)méthoxy (PEGMM) et de méthacrylate d'hydroxyéthyle (HEMA) dans les proportions
35 respectives en mole x, y et z telles que $40\% < x < 97\%$, $1\% < y < 40\%$, $1\% < z < 20\%$.

12. Electrolyte polymère solide selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère de méthacrylonitrile

est un terpolymère de méthacrylonitrile (MAN), de méthacrylate d'octyle ou d'acrylate d'hexyle, et de méthacrylate d'hydroxyéthyle (HEMA) dans les proportions respectives en mole x , y et z telles que $60\% < x < 97\%$,
5 $1\% < y < 30\%$, $1\% < z < 15\%$.

13. Electrolyte polymère solide selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère de méthacrylonitrile est un terpolymère de méthacrylonitrile (MAN), de méthacrylate de butyle et de méthacrylate d'hydroxyéthyle
10 (HEMA) dans les proportions respectives x , y et z telles que $50\% < x < 97\%$, $1\% < y < 40\%$, $1\% < z < 15\%$.

14. Electrolyte polymère solide selon la revendication 2, en ce que le polymère de méthacrylonitrile est un bipolymère de méthacrylonitrile et d'un monomère porteur
15 d'une fonction ionique carboxylate, phosphate, phosphonate, sulfonate ou perfluorosulfonate.

15. Electrolyte polymère solide selon la revendication 14, caractérisé en ce que le monomère porteur d'une fonction ionique est le N,N-diallyl-1-amido-tétrafluoroéthanesulfonate de lithium $(CH_2=CH-CH_2)_2NCO-CF(CF_3)SO_3Li$ ou l'allyloxy-tétrafluoréthylsulfonate de lithium $CH_2=CH-CH_2-O-(CF_2)_2-SO_3Li$.
20

16. Electrolyte polymère solide selon la revendication 4, caractérisé en ce que le comonomère est l'acrylate de glycidyle ou le méthacrylate de glycidyle.

25 17. Electrolyte polymère solide selon la revendication 4, caractérisé en ce que le comonomère est un acryloyl ou un méthacryloyl d'isocyanate, utilisé dans des proportions molaires par rapport au méthacrylonitrile, comprises entre 1 et 20%.

30 18. Electrolyte polymère solide selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère de méthacrylonitrile est un copolymère de méthacrylonitrile (MAN) et d'au moins un comonomère méthacrylate de (triméthoxysilyl)propyle, la proportion molaire de comonomère par rapport au MAN étant
35 comprise entre 1 et 40%.

19. Electrolyte polymère solide selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère de méthacrylonitrile est un copolymère de méthacrylonitrile (MAN) et d'au moins

un comonomère méthacrylate porteur de fonction carbonate cyclique, la proportion molaire de comonomère par rapport au MAN étant comprise entre 1 et 40%.

20. Electrolyte polymère solide selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère de méthacrylonitrile est un copolymère de méthacrylonitrile (MAN) et d'au moins une oléfine aromatique, choisie dans le groupe constitué par l'indène, l'acénaphtylène, le vinylnaphtalène, le vinylferrocène, la vinylpyridine et le styrène substitué ou non, la proportion molaire de comonomère par rapport au MAN étant comprise entre 1 et 30%.

21. Electrolyte polymère solide selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère de méthacrylonitrile est un copolymère de méthacrylonitrile (MAN) et d'un comonomère de type styrène substitué sur le cycle aromatique en méta ou para par rapport à la double liaison par des substituants choisis parmi CH_3O , CH_2Cl , CH_2Br , les radicaux alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone et les radicaux hydroxyalkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, la proportion molaire de comonomère par rapport au MAN étant comprise entre 1 et 30%.

22. Electrolyte polymère solide selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère de méthacrylonitrile est un copolymère de méthacrylonitrile (MAN) et d'un comonomère de type acrylonitrile, cyanoacrylate ou cyanométhacrylate.

23. Electrolyte polymère solide selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère de méthacrylonitrile est un copolymère de méthacrylonitrile (MAN) et d'un comonomère vinylique choisi dans le groupe constitué par le 1,1-dicyano-éthène, le vinylimidazole, le vinyltriazole, le vinyltétrazole, l'acétate de vinyle, le chlorure de vinyle, le fluorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le fluorure de vinylidène, le carbonate de vinylène et l'anhydride maléique.

24. Electrolyte polymère solide selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère de méthacrylonitrile est un copolymère dibloc ou tribloc comprenant au moins une

séquence de polyméthacrylonitrile et au moins une séquence de polyéther.

25. Electrolyte polymère solide selon la revendication 24, caractérisé en ce que le copolymère est un copolymère dibloc poly(oxyéthylène)-bloc-polyméthacrylonitrile (POE-b-PMAN).

26. Electrolyte polymère solide selon la revendication 24, caractérisé en ce que le copolymère est un copolymère tribloc poly(oxyéthylène)-bloc-polyméthacrylo-nitrile-bloc-poly(oxyéthylène).

27. Electrolyte polymère selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un solvant choisi parmi le carbonate de propylène (PC), le carbonate d'éthylène (EC), la γ -butyrolactone, le diméthoxyéthane et les carbonates dialkyle.

28. Electrolyte polymère selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un sel de lithium choisi dans le groupe constitué par les halogénures de lithium, le perfluorosulfonate de lithium, le (trifluorométhylsulfonyl)imidure de lithium, le bis(trifluorométhylsulfonyl)méthylure de lithium, le tris(trifluorométhylsulfonyl)méthylure de lithium, le perchlorate de lithium, l'hexafluoroarséniate de lithium, l'hexafluorophosphate de lithium, l'hexafluoroantimonate de lithium et le tétrafluoroborate de lithium.

29. Procédé de préparation d'un polymère de méthacrylonitrile par voie radicalaire en masse, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on dissout un amorceur de radicaux libres à décomposition thermique dans du méthacrylonitrile ou un mélange de méthacrylonitrile avec au moins un comonomère,

- on dégaze le mélange pour éliminer l'oxygène et on l'introduit dans une enceinte hermétiquement fermée,

- on porte le mélange à une température de 60 à 90 °C et on le maintient à cette température pendant 24 à 72 heures.

30. Procédé de préparation d'un copolymère à blocs de méthacrylonitrile et d'oxyde d'éthylène, caractérisé en ce

que la polymérisation du ou des blocs polyméthacrylonitrile est effectuée par amorçage anionique monofonctionnel difonctionnel ou trifonctionnel à partir d'un bloc de poly(oxyéthylène) terminé par un, deux, ou trois groupements
5 alcoolates.

31. Procédé de préparation d'un copolymère à blocs de méthacrylonitrile et d'oxyde d'éthylène, caractérisé en ce que le ou les blocs de poly(oxyéthylène) sont obtenus par amorçage anionique mono ou difonctionnel de la
10 polymérisation de l'oxyde d'éthylène à partir d'une chaîne anionique vivante de polyméthacrylonitrile.

32. Procédé de préparation d'un polymère de méthacrylonitrile selon les revendications 29 à 31, caractérisé en ce qu'il comporte une étape de réticulation
15 après les étapes de polymérisation.

33. Procédé de préparation d'un polymère de méthacrylonitrile réticulé ou non, caractérisé en ce qu'il comporte une étape d'amorçage de polymérisation radicalaire photochimique par rayonnement UV et conduisant directement à
20 un film mince d'électrolyte polymère.



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : H01M 10/40, C08F 20/44	A3	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/03449 (43) Date de publication internationale: 20 janvier 2000 (20.01.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01680 (22) Date de dépôt international: 9 juillet 1999 (09.07.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/09385 10 juillet 1998 (10.07.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE [FR/FR]; 46, avenue Félix Viallet, F-38000 Grenoble (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): SANCHEZ, Jean-Yves [FR/FR]; Le Chaboud, 781, chemin de Chartreuse, F-38330 Saint Ismier (FR). ALLOIN, Fannie [FR/FR]; 77c, avenue Jeanne d'Arc, F-38100 Grenoble (FR). (74) Mandataire: SUEUR, Yvette; Cabinet Sueur & L'Helgoualch, 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris (FR).		(81) Etats désignés: CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i> (88) Date de publication du rapport de recherche internationale: 13 avril 2000 (13.04.00)
(54) Title: SOLID POLYMER ELECTROLYTE AND PREPARATION METHODS (54) Titre: ELECTROLYTE SOLIDE POLYMER ET SES PROCÉDES DE PREPARATION (57) Abstract <p>The invention concerns a solid polymer electrolyte characterised in that it comprises at least a methacrylonitrile polymer in the form: of a linear homopolymer with strong mass, reinforced or not; or a homopolymer, reinforced or not, made three-dimensional by crosslinking; or a linear copolymer with strong mass or made three-dimensional by crosslinking, in particular by incorporation of at least a crosslinkable comonomer. The invention is useful for making electrochemical generators, high load capacitors or electrochrome systems.</p> (57) Abrégé <p>L'électrolyte polymère solide selon l'invention est caractérisé en ce qu'il comprend au moins un polymère de méthacrylonitrile sous la forme: d'un homopolymère linéaire de forte masse, renforcé ou non, ou bien d'un homopolymère, renforcé ou non, rendu tridimensionnel par réticulation ou d'un copolymère linéaire de forte masse ou rendu tridimensionnel par réticulation, grâce notamment à l'incorporation d'au moins un comonomère permettant une réticulation. Application à la réalisation de générateurs électrochimiques, de supercondensateurs ou de systèmes électrochromes.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.

PCT/FR 99/01680

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01M10/40 C08F20/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, no. 8, 22 February 1988 (1988-02-22) Columbus, Ohio, US; abstract no. 59469, NAGAI, TATSU ET AL: "Gelled electrolyte of lithium batteries" XP002122197 abstract -& PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 80 (E-590), 12 March 1988 (1988-03-12) & JP 62 219469 A (HITACHI MAXELL LTD), 26 September 1987 (1987-09-26) abstract -& JP 62 219469 A (HITACHI MAXELL, LTD., JAPAN) 26 September 1987 (1987-09-26) --- -/--	1,28



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 November 1999

Date of mailing of the international search report

21.02.00

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gamez, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.

PCT/FR 99/01680

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 128, no. 10, 9 March 1998 (1998-03-09) Columbus, Ohio, US; abstract no. 117388, TAKIYAMA, EIICHIRO ET AL: "Solid electrolyte-formable compositions for film batteries" XP002122198 abstract -& DATABASE WPI Section Ch, Week 199813 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A11, AN 1998-141104 XP002122199 & JP 10 017709 A (SHOWA HIGH POLYMER CO LTD), 20 January 1998 (1998-01-20) abstract -& PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 5, 30 April 1998 (1998-04-30) & JP 10 017709 A (SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD), 20 January 1998 (1998-01-20) abstract -& JP 10 017709 A (SHOWA HIGHPOLYMER CO., LTD., JAPAN) 20 January 1998 (1998-01-20) ---</p>	1,27,28
A	<p>FR 2.632.455 A (NIPPON OIL CO LTD) 8 December 1989 (1989-12-08) page 1, line 4 - line 5 page 2, line 5 - line 12 page 4, line 23 - line 26 page 3, line 32 -page 4, line 1 page 4, line 8 - line 9 page 4, line 14 - line 19 page 6, line 3 - line 6 ---</p>	1,5,7,28
A	<p>EP 0 803 925 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD) 29 October 1997 (1997-10-29) cited in the application column 4, line 18 - line 32 column 9, line 56 -column 10, line 50 ---</p>	1,27,28
A	<p>EP 0 798 791 A (JAPAN GORE TEX INC ;NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE (JP)) 1 October 1997 (1997-10-01) column 3, line 19 - line 24 column 4, line 55 -column 5, line 27 ---</p>	1,27,28
A	<p>EP 0 838 873 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD) 29 April 1998 (1998-04-29) page 4, line 56 - line 58 page 8, line 27 - line 44 ---</p>	1,27,28
	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/FR 99/01680

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 523 180 A (ARMAND MICHEL ET AL) 4 June 1996 (1996-06-04) column 1, line 53 -column 2, line 20 column 2, line 28 - line 50 ---	1,28
A	US 5 755 985 A (BROCHU FERNAND ET AL) 26 May 1998 (1998-05-26) column 2, line 16 - line 54 column 5, line 17 - line 28 -----	1,28

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 99/01680

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
3 and 1, 27, 28 partially

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

1. Claims: Claim 1 (partly), Claim 3, Claims 27, 28 (partly)

Solid polymer electrolyte characterised in that it comprises at least a methacrylonitrile polymer selected among:

- strong mass linear homopolymers, reinforced or not;
- homopolymers, reinforced or not, made three-dimensional by crosslinkage.

2. Claims: Claim 1 (partly), Claim 2, Claims 4 to 26, Claims 27 and 28 (partly)

Solid polymer electrolyte characterised in that it comprises at least a methacrylonitrile polymer selected among:

- strong mass linear methacrylonitrile copolymers;
- methacrylonitrile copolymers and at least a comonomer enabling crosslinkage, made three-dimensional by crosslinkage.

3. Claims: Claim 29, Claim 32 (partly)

Method for preparing a methacrylonitrile polymer by mass free radical polymerisation, characterised in that it comprises the following steps:

- dissolving an initiator of free radicals with thermal decomposition in methacrylonitrile or a mixture of methacrylonitrile with at least a comonomer;
- degassing the mixture to eliminate oxygen and introducing it in a hermetically sealed chamber;
- bringing the mixture to a temperature of 60AC to 90AC and maintaining it at said temperature for 24 to 72 hours.

4. Claims: Claim 30, Claim 31, Claim 32 (partly)

Method for preparing a polymer with methacrylonitrile and ethylene oxide blocks, characterised in that the polymerisation of the polymethacrylonitrile block or blocks or of the poly(epoxyethane) block or blocks, is carried out either by monofunctional, difunctional or trifunctional anionic initiating from a poly(epoxyethane) block terminated by one two or three alcoholate groups, or by monofunctional or difunctional anionic initiating of the ethylene oxide polymerisation from a polymethacrylonitrile living anionic chain.

5. Claim: Claim 23

Method for preparing a methacrylonitrile polymer, crosslinked or not, characterised in that it comprises a step which consists in photochemical free radical polymerisation initiating by UV radiation and leading directly to a thin polymer electrolyte

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01680

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2632455 A	08-12-1989	JP 1307103 A	12-12-1989
		JP 2063874 C	24-06-1996
		JP 7099645 B	25-10-1995
		CA 1305517 A	21-07-1992
		US 4978473 A	18-12-1990
EP 0803925 A	29-10-1997	NONE	
EP 0798791 A	01-10-1997	JP 9259924 A	03-10-1997
		US 5858264 A	12-01-1999
EP 0838873 A	29-04-1998	JP 8306367 A	22-11-1996
		US 5789107 A	04-08-1998
US 5523180 A	04-06-1996	WO 9326057 A	23-12-1993
US 5755985 A	26-05-1998	CA 2151182 A	07-03-1996
		DE 19527741 A	07-03-1996
		FR 2724261 A	08-03-1996
		GB 2292945 A,B	13-03-1996
		IT MI951615 A	06-03-1996
		WO 9608051 A	14-03-1996
		CN 1135267 A	06-11-1996

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 99/01680

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 H01M10/40 C08F20/44

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 H01M C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, no. 8, 22 février 1988 (1988-02-22) Columbus, Ohio, US; abstract no. 59469, NAGAI, TATSU ET AL: "Gelled electrolyte of lithium batteries" XP002122197 abrégé -& PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 80 (E-590), 12 mars 1988 (1988-03-12) & JP 62 219469 A (HITACHI MAXELL LTD), 26 septembre 1987 (1987-09-26) abrégé -& JP 62 219469 A (HITACHI MAXELL, LTD., JAPAN) 26 septembre 1987 (1987-09-26) ---</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1,28

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 novembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21 02 00

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Gamez, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 99/01680

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 128, no. 10, 9 mars 1998 (1998-03-09) Columbus, Ohio, US; abstract no. 117388, TAKIYAMA, EIICHIRO ET AL: "Solid electrolyte-formable compositions for film batteries" XP002122198 abrégé -& DATABASE WPI Section Ch, Week 199813 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A11, AN 1998-141104 XP002122199 & JP 10 017709 A (SHOWA HIGH POLYMER CO LTD), 20 janvier 1998 (1998-01-20) abrégé -& PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 5, 30 avril 1998 (1998-04-30) & JP 10 017709 A (SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD), 20 janvier 1998 (1998-01-20) abrégé -& JP 10 017709 A (SHOWA HIGHPOLYMER CO., LTD., JAPAN) 20 janvier 1998 (1998-01-20) ---</p>	1,27,28
A	<p>FR 2 632 455 A (NIPPON OIL CO LTD) 8 décembre 1989 (1989-12-08) page 1, ligne 4 - ligne 5 page 2, ligne 5 - ligne 12 page 4, ligne 23 - ligne 26 page 3, ligne 32 -page 4, ligne 1 page 4, ligne 8 - ligne 9 page 4, ligne 14 - ligne 19 page 6, ligne 3 - ligne 6 ---</p>	1,5,7,28
A	<p>EP 0 803 925 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD) 29 octobre 1997 (1997-10-29) cité dans la demande colonne 4, ligne 18 - ligne 32 colonne 9, ligne 56 -colonne 10, ligne 50 ---</p>	1,27,28
A	<p>EP 0 798 791 A (JAPAN GORE TEX INC ;NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE (JP)) 1 octobre 1997 (1997-10-01) colonne 3, ligne 19 - ligne 24 colonne 4, ligne 55 -colonne 5, ligne 27 ---</p>	1,27,28
A	<p>EP 0 838 873 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD) 29 avril 1998 (1998-04-29) page 4, ligne 56 - ligne 58 page 8, ligne 27 - ligne 44 ---</p>	1,27,28
	-/--	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem...de Internationale No

PCT/FR 99/01680

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 523 180 A (ARMAND MICHEL ET AL) 4 juin 1996 (1996-06-04) colonne 1, ligne 53 -colonne 2, ligne 20 colonne 2, ligne 28 - ligne 50 ---	1,28
A	US 5 755 985 A (BROCHU FERNAND ET AL) 26 mai 1998 (1998-05-26) colonne 2, ligne 16 - ligne 54 colonne 5, ligne 17 - ligne 28 -----	1,28

... de la deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR 99/01680

Cadre I Observations - lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 1 de la première feuille)

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. ☐ Les revendications n^{os} se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:

2. ☐ Les revendications n^{os} se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:

3. ☐ Les revendications n^{os} sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre II Observations - lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 2 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. ☐ Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.

2. ☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.

3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n^{os}

4. ☒ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n^{os} 3 et 1,27,28 partiellement

Remarque quant à la réserve

- ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.
- ☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUES SUR PCT/ISA/ 210

1. revendications: revendication 1(partiellement), revendication 3, revendications 27, 28 (partiellement)

Electrolyte polymère solide caractérisé en ce qu'il comprend au moins un polymère de méthacrylonitrile choisi parmi :

- les homopolymères linéaires de forte masse, renforcés ou non ;
- les homopolymères, renforcés ou non, rendus tridimensionnels par réticulation

2. revendications: revendication 1 (partiellement), revendication 2, revendications 4 à 26 , revendications 27 et 28 (partiellement)

Electrolyte polymère solide caractérisé en ce qu'il comprend au moins un polymère de méthacrylonitrile choisi parmi :

- les comopolymères de méthacrylonitrile linéaires de forte masse ;
- les comopolymères de méthacrylonitrile et d'au moins un comonomère permettant une réticulation, rendus tridimensionnels par réticulation

3. revendications: revendication 29, revendication 32(partiellement)

Procédé de préparation d'un polymère de méthacrylonitrile par voie radicalaire en masse, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on dissout un amorceur de radicaux libres à décomposition thermique dans du méthacrylonitrile ou un mélange de méthacrylonitrile avec au moins un comonomère,
- on dégaze le mélange pour éliminer l'oxygène et on l'introduit dans une enceinte hermétiquement fermée,
- on porte le mélange à une température de 60AC à 90AC et on le maintient à cette température pendant 24 à 72 heures.

4. revendications: revendication 30, revendication 31, revendication 32(partiellement)

Procédé de préparation d'un copolymère à blocs de méthacrylonitrile et d'oxyde d'éthylène, caractérisé en ce que la polymérisation d'une part du ou des blocs polyméthacrylonitrile ou d'autre part du ou des blocs de poly(oxyéthylène), est effectuée respectivement soit par amorçage anionique monofonctionnel, difonctionnel ou trifonctionnel à partir d'un bloc de poly(oxyéthylène) terminé par un, deux ou trois groupements alcoolates, soit par amorçage anionique mono ou difonctionnel de la polymérisation de l'oxyde d'éthylène à partir d'une chaîne anionique vivante de polyméthacrylonitrile.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUES SUR PCT/ISA/ 210

5. revendication : revendication 33

Procédé de préparation d'un polymère de méthacrylonitrile réticulé ou non, caractérisé en ce qu'il comporte une étape d'amorçage de polymérisation radicalaire photochimique par rayonnement UV et conduisant directement à un film mince d'électrolyte polymère

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 99/01680

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2632455	A	08-12-1989	JP 1307103 A	12-12-1989
			JP 2063874 C	24-06-1996
			JP 7099645 B	25-10-1995
			CA 1305517 A	21-07-1992
			US 4978473 A	18-12-1990

EP 0803925	A	29-10-1997	AUCUN	

EP 0798791	A	01-10-1997	JP 9259924 A	03-10-1997
			US 5858264 A	12-01-1999

EP 0838873	A	29-04-1998	JP 8306367 A	22-11-1996
			US 5789107 A	04-08-1998

US 5523180	A	04-06-1996	WO 9326057 A	23-12-1993

US 5755985	A	26-05-1998	CA 2151182 A	07-03-1996
			DE 19527741 A	07-03-1996
			FR 2724261 A	08-03-1996
			GB 2292945 A,B	13-03-1996
			IT MI951615 A	06-03-1996
			WO 9608051 A	14-03-1996
			CN 1135267 A	06-11-1996

Commentaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (juillet 1992)